

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Лисенка Олега Володимировича

на тему «СИНТЕЗ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ З ФТОРИДНОЮ ПРОВІДНІСТЮ НА ОСНОВІ  $\text{BaSnF}_4$  ТА ГЕТЕРОФАЗНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ФТОРИД-ІОННИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

за спеціальністю 102 – Хімія (Природничі науки)

### **Актуальність теми дисертації.**

Сучасні реалії життя в Україні вказують на гостру необхідність пошуку резервних джерел живлення для об'єктів критичної інфраструктури і побутових споживачів.

На сьогоднішній день найбільш дослідженими і промислово розвиненими є електрохімічні системи на основі літію. Основною перевагою літійових джерел струму є висока питома енергія, що пов'язано із малою атомною вагою літію.

Однак не дивлячись на значну історію і ряд переваг літійових джерел струму вони мають ряд недоліків пов'язаних із обмеженістю сировинних ресурсів, чутливості до вологи та необхідності використання катодних матеріалів із вмістом рідкоземельних та малопоширених елементів. Кількість неводних розчинників і електролітів із задовільною провідністю також є обмеженою. Крім того більшість розчинників є горючими і токсичними.

Тому пошук нових електролітів і матеріалів для хімічних джерел струму які б не мали вищезазначених недоліків літійових систем є актуальним і своєчасним завданням.

При пошуку матеріалів для майбутніх нових хімічних джерел струму необхідно враховувати як питомі характеристики так і доступність матеріалів, технологічність виготовлення і безпечність як для навколишнього середовища так і для безпосереднього споживача.

Більшість сьогоднішніх актуальних досліджень направлені на пошуки альтернативи літію як анодного матеріалу і відносно мало уваги звертають на комплексні дослідження перспективних систем із врахуванням усіх компонентів – електродів, електроліту, сепараторів. Одним із перспективних напрямків є створення нових електрохімічних систем із твердими електролітами з провідністю за йонами фтору – фторид-йонні батареї. Робота таких хімічних джерел струму базується на перенесенні йона фтору між

електродами і відповідною зміною валентності металів, що входять до складу електродів.

Фтор досить поширений у природі і у вигляді йонів є не таким агресивним як у вигляді газу. Йон фтору є одним із найменших аніонів, що надає таким системам високу питому енергію, а також такі джерела струму є працездатними в широкому інтервалі температур і безпечними для довкілля.

Тому синтез і дослідження матеріалів із фторидною провідністю є важливим і актуальним завданням.

### **Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.**

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

- Запропоновано і реалізовано методику енергоефективного двостадійного синтезу твердих фторпровідних електролітів на основі  $\text{BaSnF}_4$  із частковим заміщенням катіонів барію на катіони лантану та ітрію;
- Показано що часткове заміщення барію йонами рідкоземельних металів при певних ступенях заміщення дозволяє підвищити електропровідність такого електроліту майже на 2 порядки;
- Проведено синтез ряду сполук із різним ступенем заміщення катіонів барію та виявлено склади які володіють максимальною провідністю при кімнатній температурі.
- Експериментально визначено оптимальні параметри пресування лабораторних зразків фторидпровідних електролітів та визначено вікно електрохімічної стійкості таких зразків.

Наукові дослідження були виконані здобувачем в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України в рамках виконання проєктів: «Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії» (№ державної реєстрації 0118U003438, 2018–2022 рр.); «Нові функціональні матеріали для сучасних технологій» (№ державної реєстрації 0122U000842, 2022 р.) та «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторид-іонних батарей, паливних комірок та генераторів водню» (№ державної реєстрації 0123U100606, 2023–2027 рр.).

Поставлені в дисертаційній роботі завдання по розробленню методики синтезу нових твердих фторидпровідних електролітів та дослідженню їх властивостей є новим і актуальним а отримані результати доводять що здобувач

досяг результатів поставлених завдань та оволодів методологією наукової діяльності.

### **Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.**

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Лисенка О.В. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 102 – Хімія.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям «Хімія». Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Лисенка Олега Володимировича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

### **Мова та стиль викладення результатів.**

Дисертаційна робота написана українською мовою. Дисертант використовує загально визнану термінологію, що відповідає науковим вимогам і є доречною для теми дослідження. Виклад матеріалу здійснено логічно та послідовно, а стиль відзначається науковою грамотністю та аргументованістю, що забезпечує точність і зрозумілість поданої інформації. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації 192 сторінки.

У вступі розглянуто актуальність проблеми створення нових енергоємних і екологічно безпечних хімічних джерел енергії. Розглянуто переваги фторидпровідних електрохімічних систем перед найбільш поширеними літійовими джерелами струму.

Визначено актуальність досліджень щодо розроблення і реалізації методики енергоефективного двостадійного синтезу фторидпровідних електролітів на основі часткового заміщення катіонів барію у  $\text{BaSnF}_4$  на катіони ітрію та лантану.

У першому розділі представлено огляд літературних джерел щодо сучасного стану розвитку фторид-йонних батарей та матеріалів для їх реалізації. Проведено порівняльний аналіз існуючих і перспективних електродних систем та вказано на перспективність розвитку технології та ринку фторид-йонних батарей.

Так як провідність твердих електролітів відмінна від провідності в рідких електролітних системах – значну увагу приділено механізму провідності та впливу на провідність складу, властивостей вихідних компонентів та способу формування електроліту. Показано перспективність використання

багатозарядних катіонів для формування твердих фторидпровідних електролітів та шляхи збільшення електропровідності за рахунок легування.

На основі проведеного літературного огляду сформульовано актуальність дослідження і завдання які необхідно вирішити у дисертаційній роботі.

У другому розділі наведено основні методи синтезу фторидпровідних електролітів та дослідження їх властивостей. Зокрема структуру отриманих електролітів визначали рентгенофазовим аналізом, електропровідність з допомогою імпедансної спектроскопії, електрохімічну поведінку створених лабораторних макетів із фторидпровідним електролітом – методом циклічної вольтамперометрії.

У третьому розділі досліджено процеси синтезу та електрофізичних властивостей фторидпровідних фаз складу  $Ba_{1-x}La_xSnF_{4+x}$ . Для синтезу використовували розчини нітратів барію і лантану у різному кількісному співвідношенні із яких осаджували змішаний фторид шляхом додавання надлишку фториду амонію. Після висушування і відпалювання досліджували кристалічну структуру отриманих електролітів методом рентгенофазового аналізу.

Також досліджено залежність провідності отриманих фаз від тиску формування зразка і температури.

Показано, що часткова заміна барію на лантан призводить до зростання провідності, зменшення енергії активації та характеризується вікном електрохімічної стійкості від мінус 1,7 до +1,7 В, що робить такий матеріал перспективним для створення твердотільних фторидпровідних хімічних джерел струму. За запропонованою методикою одержання та вивчення властивостей фторидпровідних систем також вивчено вплив на властивості часткового заміщення катіонів барію на катіони ітрію і бісмуту.

Проведено багатопараметричне дослідження впливу на електропровідність складу і способу формування фторидпровідних електролітів.

Показано, що в структурі  $BaF_2$  методом осадження з водних або водно-спиртових розчинів можлива ізоморфна заміна іонів  $Ba^{2+}$  на іони  $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  та  $Bi^{3+}$ . Показано можливість одержання однорідних фторидпровідних фаз при спіканні частково заміщеного фториду барію із фторидом олова (IV). Визначено оптимальний тиск пресування зразків для утворення однорідної системи із максимальною електропровідністю.

У четвертому розділі наведено результати аналізу існуючих матеріалів які можуть бути використані при створенні фторид-йонних хімічних джерел струму.

Проведено ряд досліджень із вивчення властивостей пар електродів із синтезованим фторидпровідним електролітом. Показано принципи вибору складів електродних матеріалів за значенням порогів іонної та електронної перколяції.

Експериментально визначено вікно електрохімічної стійкості синтезованих фторидпровідних фаз структури  $PbSnF_4$  : мінус  $1,85 \pm 0,05$  ÷  $+2,0 \pm 0,05$  В.

У п'ятому розділі наведено узагальнення результатів синтезу і випробування нових електролітів і електродних матеріалів для фторид-йонних хімічних джерел струму. Визначено перспективи подальших досліджень у галузі твердих фторидпровідних матеріалів та їх застосування у фторид-йонних твердотільних джерелах струму нового покоління.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.**

Наукові результати дисертації висвітлені у 10 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 4 статті, дві статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus (Q4), та дві статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus (Q3). Також результати дисертації були апробовані на 6 наукових фахових конференціях. Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

### **Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.**

1. У роботі доцільно було б детальніше розглянути вплив вологості повітря на стабільність синтезованих фторидних фаз під час тривалого зберігання.

2. Чи досліджувалася адгезія отриманих фторидпровідних електролітів до запропонованих композитних електродів, що є критичним для практичного застосування?

3. Запропонована електрохімічна система фторид-йонного акумулятора  $SmF_3/Pb_{0,43}Ba_{0,43}Sn_{1,14}F_{4,00}/MnF_2$  вміщує достатньо рідкісний елемент самарій, наскільки доцільне використання саме цього металу із точки зору доступності і ціни такого джерела струму?

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Лисенка Олега Володимировича на тему «СИНТЕЗ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ З ФТОРИДНОЮ ПРОВІДНІСТЮ НА ОСНОВІ  $\text{BaSnF}_4$  ТА ГЕТЕРОФАЗНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ФТОРИД-ІОННИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. №44.

Здобувач Лисенко Олег Володимирович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

### Рецензент:

Доцент кафедри технології  
електрохімічних виробництв,  
Національного технічного університету  
України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»,  
к.х.н., доцент

«03» лютого 2026 року



*[Signature]*  
**Михайло БИК**

*[Signature]*  
*[Signature]*  
*[Signature]*  
Федішова,  
Фадівець І.кат.